

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-085743

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.CI. B29B 13/02
B29C 45/00
C08J 3/00
G11B 7/24
G11B 7/26
// B29K 45:00
B29L 17:00

(21)Application number : 07-270620

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1995

(72)Inventor : MINAMI KOJI
KOUSHIMA YUUJI
OBARA TEIJI

(54) MOLDING METHOD AND MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic norbornene based resin molded article which has a surface with less fine indents of which the diameters are 0.2–2 μ m, and of which the depths are approx. 150nm, and of which the existence cannot be confirmed by a measurement for the conventional surface precision.

SOLUTION: After keeping a thermoplastic norbornene based resin at a temperature which is 60° C lower than its glass transition temperature, or higher for two hours or longer, the resin is molded within six hours. For example, if the glass transition temperature is at approx. 140° C, the resin is kept for 6–12 hours preferably at 100–120° C, and is molten and molded (e.g. injection-molded) within 6 hours.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-85743

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 29 B 13/02		9350-4F	B 29 B 13/02	
B 29 C 45/00		9543-4F	B 29 C 45/00	
C 08 J 3/00	CFJ		C 08 J 3/00	CFJ
G 11 B 7/24	526	8721-5D	G 11 B 7/24	526C
7/26	521	8721-5D	7/26	521

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-270620

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(22)出願日 平成7年(1995)9月25日

(72)発明者 南 幸治

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 甲嶋 裕二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 小原 穎二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 成形方法、および成形品

(57)【要約】

【課題】 従来からの表面精度の測定ではその存在が確認できないような、径0.2~2μm、深さ150nm程度の微小なくぼみが少ない表面を有した熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品を得る。

【解決手段】 热可塑性ノルボルネン系樹脂をそのガラス転移温度より60℃低い温度以上に2時間以上保持した後6時間以内に成形する。例えば、ガラス転移温度が約140℃であれば、好ましくは100~120℃程度で6~12時間保持し、6時間以内に溶融成形(例えば、射出成形)する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂を溶融して成形する方法であって、熱可塑性ノルボルネン系樹脂をそのガラス転移温度より60℃低い温度以上に2時間以上保持し、保持終了後6時間以内に成形することを特徴とする成形方法。

【請求項2】 請求項1記載の成形方法で成形した成形品。

【請求項3】 ディスク基板である請求項2記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形方法、および成形品に関し、さらに詳しくは、成形品表面に微細なくぼみがない熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形方法、および成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、その透明性、機械的特性、耐候性などの特性を活かし、様々な分野で使用されている。

【0003】近時、情報ディスク基板など、高い表面精度を求められる分野にも、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は使用されるようになってきた（特開平7-153060号公報など）。これらの分野では、技術の進歩に従つて、より高い表面精度が要求されるようになってきた。その結果、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品においては、従来から知られている方法で測定した表面精度、例えばR_a、R_fなどでは要求性能を満たすにも関わらず、径が1μm、深さ150nm程度のドーナツ状のくぼみが多く存在する場合があることがわかった。このくぼみが存在すると、例えば、情報ディスク基板上に記録膜を形成すると記録膜の歪みの原因となることがあるなど、特定の用途においては、実用上、表面精度が不十分となることがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このようなくぼみをなくし、表面精度に優れた成形品を得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意努力の結果、一定時間を超えて保存したペレット状、セメント状などの熱可塑性ノルボルネン系樹脂を成形するとくぼみが現れ、保存期間が増えるに従って問題のくぼみが増加すること、これを高温下に保持することでくぼみがなくなることを見い出し、本発明を完成させるにいたった。かくして本発明によれば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を溶融して成形する方法であって、熱可塑性ノルボルネン系樹脂をそのガラス転移温度より60℃低い温度以上に2時間以上保持し、保持終了後6時間以内に成形することを特徴とする成形方法、及び該成形方法で成

形した成形品が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】（熱可塑性ノルボルネン系樹脂）熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、特開平1-168725号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平4-63807号公報などで公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。

【0007】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの炭素以外の元素を有する置換基で置換された置換体、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネンなど；ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4: 5, 8-ジメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メチル-1, 4: 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4: 5, 10: 6, 9-トリメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロアントラセンなど；シクロペンタジエンがディールス・アルダー反応によって多量化した多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエンなど；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデンなどの付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなど；などが挙げられる。

【0008】本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の数平均分子量は、トルエン溶媒によるGPC

(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) 法で測定したポリスチレン換算値で、10,000以上、好ましくは15,000以上、より好ましくは20,000以上、200,000以下、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下のものである。分子量が小さすぎると機械的強度が低く、大きすぎると成形が困難になる。なお、ノルボルネン系単量体の開環重合体のように主鎖構造に不飽和結合を有する場合は、水素添加することにより、主鎖構造を飽和させることができ好ましい。水素添加する場合は、主鎖構造の水素添加率が、90%以上にすることが好ましく、95%以上にすることがより好ましく、99%以上にすることが特に好ましい。水素添加率が低く、主鎖構造中の不飽和結合が多いと、耐熱劣化性などに劣り、長期間の安定した使用が困難となる場合がある。

【0009】また、熱可塑性ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度(以下、 T_g という)は、110°C以上のが好ましく、120°C以上のものがより好ましく、130°C以上のものが特に好ましい。 T_g が低すぎると耐熱性が低下する。

【0010】なお、用途に応じて熱可塑性ノルボルネン系樹脂には、本発明の成形品の特性を失わない範囲で、各種添加剤を添加してもよい。例えば、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の場合、フェノール系やリン系などの老化防止剤； フェノール系などの熱劣化防止剤； ベンゾフェノン系などの紫外線安定剤； アミン系などの帶電防止剤； 脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテルなどの滑剤； 難燃剤； などの各種添加剤を添加してもよい。また、用途に応じて本発明の組成物の特性を失わない範囲で、エチレン系重合体などの樹脂やゴム質重合体； グラファイト、フッ素系樹脂粉末などの摺動性剤； フィラー； などを添加してもよい。

【0011】(処理) 本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を高温下に保持する。保持する温度は、用いる熱可塑性ノルボルネン系樹脂に応じて、 $T_g - 60^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $T_g - 50^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $T_g - 40^\circ\text{C}$ 以上であって、かつ、好ましくは $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $T_g - 10^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $T_g - 15^\circ\text{C}$ 以下である。保持する時間は2時間以上、好ましくは4時間以上、より好ましくは6時間以上、好ましくは48時間以下、より好ましくは24時間以下、特に好ましくは12時間以下である。また、好ましくは1気圧以下の気圧で保持する。

【0012】温度が高すぎると、溶融したり、ペレット同士がくつついたりするため、成形のための取扱いが困難になることがあります、まれに熱劣化することがあり、また、エネルギーの無駄である。温度が低すぎると、本発明の効果が現れにくい。保持時間が短すぎても本発明の効果が現れにくく、保持時間が長すぎると生産効率が悪

く、エネルギーも無駄になる。気圧は高すぎると、本発明の効果が現れにくい。

【0013】(溶融成形) 本発明においては、成形自体は、樹脂を溶融して成形する方法であれば、特に限定されず、一般の熱可塑性樹脂を成形する方法、射出成形、押し出し成形、圧空成形、真空成形、熱プレス成形などが用いられる。中でも射出成形が容易であり、また、寸法精度に優れたものが得られる。

【0014】なお、本発明においては、前記処理後6時間以内、好ましくは4時間以内、より好ましくは2時間以内に樹脂を溶融して成形する。処理後の時間が長すぎると本発明の効果が小さくなり、効果が全く現れないこともある。

【0015】(成形品) 本発明の成形品は、特に形状、大きさなどは限定されない。くぼみの存在が問題となる場合のある成形品としては、例えば、光ディスク、磁気ディスク、光磁気ディスク、光カード、磁気カード、光磁気カードなどの記録媒体基板； ポリゴンミラー、プリズム、レンズなどの光学部品； 液状サンプルの光吸収などの測定用のセルなど光学測定部品； などが挙げられる。特に、記録媒体基板の場合には、径が1μmのくぼみの存在は大きな問題となる場合が多い。例えば、通常の光ディスクのピットサイズは径が0.9~3.3μm前後であるので、約1μmの径のくぼみは、データ書き込み、データ読み込みの際のエラーの原因となる。しかし、本発明の方法で製造したものであれば、くぼみが存在しないので、これによるエラーの発生はなくなる。

【0016】(態様) 本発明の態様としては、(1) 热可塑性ノルボルネン系樹脂を溶融して成形する方法であって、熱可塑性ノルボルネン系樹脂をそのガラス転移温度より60°C低い温度以上に2時間以上保持した後6時間以内に成形することを特徴とする成形方法、(2)

熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、トルエン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法で測定したポリスチレン換算値で数平均分子量10,000~20,000のものである(1)記載の成形方法、

(3) 热可塑性ノルボルネン系樹脂がガラス転移温度110°C以上のものである(1)~(2)記載の成形方法、(4) 热可塑性ノルボルネン系樹脂をガラス転移温度より60°C低い温度以上、ガラス転移温度より5°C低い温度以下に保持する(1)~(3)記載の成形方法、(5) 保持する際の気圧が1気圧以下である

(1)~(4)記載の成形方法、(6) 保持する時間が48時間以下である(1)~(5)記載の成形方法、(7) (1)~(6)記載の成形方法で成形した成形品、(8) ディスク基板である(7)記載の成形品、などが例示される。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例を挙げて具体

的に説明する。

【0018】実施例1

熱可塑性ノルボルネン系樹脂（日本ゼオン製、ZEON EX 480、ガラス転移温度約140℃、数平均分子量約28000）のペレットを、大気圧、20～30℃、湿度45～60%で、3ヶ月保持した。

【0019】このペレットを $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ で100℃に10時間保持した。常圧に戻し、放置し、1時間後に350℃に溶融し、射出成形してコンパクト・ディスクを製造した。このコンパクト・ディスクの表面のビットを2000個をランダムに選び、走査型電子顕微鏡で観察したところ、不良なビットは34個あり、そのいずれも径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ のドーナツ状のくぼみがビット表面にできていたり、ビットの近くにそのようなくぼみがありビットが歪んでいた。

【0020】実施例2

ペレットの高温保持を、常圧下110℃で10時間保持する以外は、実施例1と同様に処理したところ、不良なビットは53個あり、そのいずれも径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ のドーナツ状のくぼみがビット表面にできていたり、ビットの近くにそのようなくぼみがありビットが歪んでいた。

【0021】比較例1

ペレットの高温保持をしない以外は実施例1と同様に処

理したところ、不良なビットは521個あり、そのいずれも径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ のドーナツ状のくぼみがビット表面にできていたり、ビットの近くにそのようなくぼみがありビットが歪んでいた。

【0022】比較例2

高温処理の1時間後に溶融・射出成形する代わりに10時間後に溶融・射出成形する以外は実施例1と同様に処理したところ、不良なビットは415個あり、そのいずれも径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ のドーナツ状のくぼみがビット表面にできていたり、ビットの近くにそのようなくぼみがありビットが歪んでいた。

【0023】比較例3

常圧に戻した後、デシケータ内に保持し、10時間後に取り出して溶融・射出成形する以外は比較例2と同様に処理したところ、不良なビットは428個あり、そのいずれも径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ のドーナツ状のくぼみがビット表面にできていたり、ビットの近くにそのようなくぼみがありビットが歪んでいた。

【0024】

【発明の効果】本発明の成形方法で成形した成形品表面は、従来からの表面精度の測定では問題とならなかつたような、微小なくぼみが少なく、精度のよい成形品が得られる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁶

// B 29 K 45:00

B 29 L 17:00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所